

09 DEC 1991

PATENT COOPERATION TREATY

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP91/02057

NOTIFICATION TO THE DESIGNATED
OFFICE OF RECEIPT OF
RECORD COPY
issued under PCT Rule 24.2(a)

To:

United States Patent
and Trademark Office
Washington, D.C.

APPLICANT'S OR AGENT'S
FILE REFERENCE:

31 402

in its capacity as a designated Office

DATE OF MAILING OF
THIS NOTIFICATION:
13 November 1991 (13.11.91)

From:

The International Bureau of WIPO
1211 Geneva 20
Switzerland

NAME(S) OF APPLICANT(S):

KADNER, Martin et al.

INTERNATIONAL FILING DATE:

30 October 1991 (30.10.91)

PRIORITY DATE(S) CLAIMED:

05 November 1990 (05.11.90)

05 November 1990 (05.11.90)

DATE OF RECEIPT OF RECORD COPY BY INTERNATIONAL BUREAU:

13 November 1991 (13.11.91)

J.-L. Baron
(Authorized Officer)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : B01J 2/08, C01B 13/34	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/07653 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Mai 1992 (14.05.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/02057 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1991 (30.10.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 35 089.4 5. November 1990 (05.11.90) DE P 40 42 594.0 5. November 1990 (05.11.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): NUKEM GMBH [DE/DE]; Industriestraße 13, D-8755 Alzenau (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : KADNER, Martin [DE/DE]; Südring 6, D-6457 Maintal (DE). BRANDAU, Egbert [DE/DE]; Taunusring 6, D-8755 Alzenau (DE). HUSCHKA, Hans [DE/DE]; Grünaustraße 5, D-6450 Hanau 1 (DE).	(74) Anwalt: STOFFREGEN, Hans-Herbert; Salzstraße 11a, Postfach 21 44, D-6450 Hanau 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT, AT (europäisches Patent), AU, BB, BE (europäisches Patent), BG, BR, CA, CH, CH (europäisches Patent), CS, DE, DE (europäisches Patent), DK, DK (europäisches Patent), ES, ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB, GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KP, KR, LK, LU, LU (europäisches Patent), MC, MG, MW, NL, NL (europäisches Patent), NO, PL, RO, SD, SE, SE (europäisches Patent), SU ⁺ ,US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ALUMINIUM OXIDE BEADS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALUMINIUMOXIDKUGELN (57) Abstract In order to produce aluminium oxide beads, an acid aluminium oxide sol or an acid aluminium oxide suspension is converted into droplets by a vibrating nozzle plate and pre-solidified after the formation of a bead shape by laterally blowing gaseous ammonia and then coagulated in an ammonia solution. (57) Zusammenfassung Zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln wird ein saures Aluminiumoxidsol oder eine saure Aluminiumoxidsuspension durch eine in Vibration versetzte Düsenplatte in Tröpfchen umgewandelt und nach Ausbildung einer Kugelform durch seitliches Anblasen mit Ammoniakgas vorverfestigt und dann in Ammoniaklösung koaguliert.		

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln, wobei man ein saures Aluminiumoxidsol oder eine saure Aluminiumoxidsuspension herstellt und in Tröpfchen umwandelt, diese in einer wässrigen Ammoniaklösung koaguliert, und anschließend die gebildeten Gelkügelchen altert, wäscht, trocknet und kalziniert. Aluminiumoxidkugeln können z. B. als Adsorbentien in der Chromatographie oder als Katalysatoren oder als Katalysatorent Träger verwendet werden.

Beim Einsatz im Festbett bietet die Kugelform des Katalysators die Möglichkeit, eine sehr gleichmäßige Packung des Katalysators im Reaktor zu erzielen. Darüber hinaus zeigen kugelförmige Träger eine geringe Neigung zur Ausbildung von unerwünschten Kanälen. In einem sich bewegenden Katalysatorbett (Bewegtbett) wirkt sich die gute Fließfähigkeit runder Partikel ebenfalls vorteilhaft aus.

Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln beschreibt die US-A 2,620,314, bei der aus Aluminiumspänen, Aluminiumtrichlorid und Wasser ein Hydrosol, das mit einer wässrigen Hexamethylentetramin-Lösung versetzt und in ein heißes Ölbad eingetropft wird, hergestellt wird. Die Gelkügelchen werden in heißem Öl mindestens 10 h gealtert, anschließend gewaschen, getrocknet und kalziniert.

Weitere bekannte Verfahren, die auf diesem Prinzip der Verfestigung von Aluminiumoxid-Hydrosolen in mit heißem Öl gefüllten Formsäulen basieren, werden in US-A 2 774

Solzusätze in Form von Kohlenwasserstoffen und geeigneten Emulgatoren wesentliche Kugeleigenschaften wie Porosität, Schüttdichte und Bruchfestigkeit zu beeinflussen.

Die DE-A 33 46 044 beschreibt ein Verfahren zur Trägerherstellung auf Aluminiumoxid-Basis, bei dem durch Einrühren von Böhmit in eine wässrige Säure unter Zusatz von einem durch Temperung aus Böhmit erhaltenen Aluminiumoxid zunächst eine Suspension oder wässrige Dispersion erzeugt wird. Diese wird anschließend mit einer organischen Phase und einem Emulgator vermischt und die entstandene Emulsion (Typ "Öl in Wasser") in der bekannten Weise in einer zweiphasigen Kolonne verformt. Über die Gewichtsanteile an eingesetztem Kohlenwasserstoff und kalziniertem Aluminiumoxid im Sol lassen sich Porenvolumen und Schüttdichte innerhalb gewisser Grenzen einstellen.

Die US-A 3 558 508 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln, indem eine saure Dispersion von Aluminiumoxidhydrat in eine Formsäule gefüllt und mit einem Gemisch aus Mineralöl und Tetrachlorkohlenstoff getropft wird. Das Öl- CCl_4 -Gemisch wird mit gasförmigem Ammoniak gesättigt, wodurch ein Verfestigen der Soltröpfchen beim Absinken in der Säule erzielt wird.

Die DE-A 32 42 293 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Kügelchen mit einem Durchmesser von 0,01 bis 2 mm. Hierbei werden kleine Soltröpfchen durch Verdüsen eines sauren Aluminiumoxidsols mit einem inerten Gas oder inerten Flüssigkeit erhalten. Die Tröpfchen können entweder in einer Formsäule vom Typ "Kohlenwasserstoff/wässriger Ammoniak" oder in heißer Luft (Sprühtrocknung) zur Koagulation gebracht werden.

Die US-A 4 198 318 beschreibt ein Verfahren, bei dem Aluminiumoxidteilchen mit im wesentlichen sphärischer Gestalt durch Eintropfen von Hydrosolen niedriger Viskosität

direkt in eine wässrige Ammoniaklösung hergestellt werden. Das saure Hydrosol wird aus einer Fallhöhe von 0,5 bis 2 cm in die ammoniakalische Phase eingetropft. Um das Eintauchen der Tröpfchen in das Koagulationsmedium zu erleichtern, wird der Ammoniaklösung ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel beigemischt. Bei diesem Verfahren, bei dem auf die Verwendung von Kohlenwasserstoffen als formgebende Medien verzichtet wird, ist es offenbar von besonderer Bedeutung, daß die ohnehin sehr kurze Fallstrecke sehr genau optimiert und eingehalten wird, da die Form der Gelkügelchen lediglich über die Eintropfhöhe eingestellt werden kann.

Große Durchsätze werden bei dieser Verfahrensvariante aber nicht erreicht; denn je Düse können höchstens 5 Tropfen je Sekunde erzeugt werden. Außerdem besteht bei so kurzer Fallhöhe immer die Gefahr der Düsenverstopfung durch aufsteigende Ammoniakdämpfe.

Die DE-C 24 59 445 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von untereinander gleichen, kugelförmigen Brennstoffpartikeln durch Umwandlung eines aus einer oder mehreren Düsen fließenden, in Oszillation versetzten Flüssigkeitsstrahles aus Uran- und/oder Thorium enthaltenen Lösungen, in einer Menge von 3000 Tropfen pro Minute, bei dem die Tropfen vor dem Eintauchen in die Ammoniaklösung zuerst eine ammoniakgasfreie Fallstrecke durchlaufen, die so bemessen ist, daß die Tropfen in ihr gerade ihre kugelförmige Gestalt angenommen haben und sofort anschließend zur Stabilisierung dieser kugelförmigen Gestalt eine von Ammoniakgas durchströmte Fallstrecke durchlaufen, wobei das Ammoniakgas so in diese Fallstrecke eingeleitet wird, daß neben einer Tropfenfallrichtung entgegengesetzten Ammoniakgasströmung auch eine horizontale Querströmkomponente des Ammoniakgases durch die Tropfenzwischenräume gewährleistet ist, und diese Fallstrecke so bemessen ist, daß die kugelförmigen Tropfen vor dem Eintauchen in die Ammoniaklösung ausreichend aushärten.

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, Aluminiumoxidformkörper mit optimaler Kugelgestalt und engem Kornspektrum verbunden mit geeigneter Porosität und hoher Bruchfestigkeit sowie geringem Abriebverlust herzustellen.

Das Problem wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Aluminiumoxidhydro-sol-Tröpfchen durch eine in Vibration versetzte Düsenplatte erzeugt und nach Ausbildung der Kugelform durch seitliches Anblasen mit Ammoniakgas vorverfestigt und dann in Ammoniak-Lösung auffängt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Aluminiumoxidsole oder Aluminiumoxidsuspensionen können entsprechend dem Stand der Technik z. B. aus Tonerdehydraten wie Böhmit, ultrafeinem Pseudo-Böhmit, Hydrargillit oder Bayerit etc., durch Dispergieren in wässriger Säure, z. B. Salpetersäure, hergestellt werden. Daneben ist es möglich, auf bekannte Weise auch aus metallischem Aluminium durch Einwirkung von verdünnter Säure, z. B. HCl, Aluminiumsole oder Suspensionen zu erhalten, die sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verarbeiten lassen.

Vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Einhaltung eines engen Viskositätsbereiches. Bei zu hoher Viskosität des Sols/der Suspension ist der Zerfall des Flüssigkeitsstrahles in Tropfen behindert, was zu einem breiten Kornspektrum führt.

Dagegen können Sole/Suspensionen von zu niedriger Viskosität nicht zu mehrere Millimeter großen Aluminiumoxidkügelchen verarbeitet werden, weil dabei linsen- oder nierenförmige Gebilde entstehen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das Aluminiumoxidsol beziehungsweise die Aluminiumoxidsuspension während der Tropfenerzeugung eine Viskosität im Bereich von 10 bis 500 mPa · s, vorzugsweise 50 bis 200 mPa · s bei Raumtemperatur aufweisen. Die Einstellung des erforderlichen Viskositätsbereiches erfolgt z. B. über den Aluminiumoxidgehalt, die Säurekonzentration

tration, die Temperatur oder die Alterungsbedingungen.

Ein Massenprodukt wie Aluminiumoxidkügelchen kann nur bei großem Durchsatz wirtschaftlich hergestellt werden. Deshalb wird das an sich aus der DE-C 24 59 445 bekannte Verfahren der Vibrationsvertropfung angewendet. Zur weiteren Steigerung des Durchsatzes wurde anstelle der bekannten Einstoffdüse eine vibrierende Düsenplatte mit mehreren gleichen Düsen benutzt. Diese Düsenplatte ist wie die bekannte Einstoffdüse mit dem Vorratsgefäß für das Sol/die Suspension über einen Schlauch oder eine Rohrleitung und einen Strömungsmesser verbunden. Bei Einstellung derselben Strömungsbedingungen an jeder Düse dieser Düsenplatte, welche zuvor für die einzelne Einstoffdüse ermittelt worden war, ergab sich nun überraschend an jeder Düse derselbe gleichmäßige Zerfall der Flüssigkeitsstrahlen in uniforme Tropfen, Voraussetzung war jedoch, daß die Viskosität des Sols/der Suspension im angegebenen Bereich lag.

Eine weitere Bedingung mußte erfüllt sein, nämlich, daß der Strömungswiderstand einer jeden Düse der Düsenplatte gleich groß ist. Dies bedeutet gleiche Düsenform, gleiche Bohrlänge und gleicher Düsendurchmesser.

Es wurde gefunden, daß bei präziser Fertigung Düsenplatten mit 10 und mehr Düsen eingesetzt werden können, sofern die mechanische Ankopplung des elektromagnetischen Schwingensystems auf die größere Masse abgestimmt ist. Bei niedrigviskosen Flüssigkeiten konnte sogar eine 101-fache-Düsenplatte mit Erfolg eingesetzt werden. Die Schwingungsfrequenz der Düsenplatte kann 10 bis 20000 Hz, vorzugsweise 50 bis 12000 Hz betragen.

Auch besteht die Möglichkeit, eine Ringdüsenanordnung zu verwenden, wobei die Tröpfchen sodann vom Ringinneren und Ringäußeren her angeblasen werden. Dabei kann das Anblasen zumindest vom Ringinneren her mit NH_3 erfolgen.

Durch Verwendung von Düsenplatten bietet das Verfahren die Möglichkeit, Aluminiumoxidkugeln bei hohen Durchsätzen ohne Einbußen bei der Reproduzierbarkeit von Korngröße und Kugelform herzustellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß im Gegensatz zum Stand der Technik auf den Einsatz von organischen Flüssigkeiten als formgebende Mittel oder als Koagulationsmedien gänzlich verzichtet werden kann. Dadurch wird die Belastung von Abluft und Abwasser mit organischen Substanzen sowie die kostspielige Aufarbeitung vermieden.

Das Auffangen von Sol- bzw. Suspensionströpfchen aus Aluminiumoxidhydrat in wässriger Ammoniaklösung, die eine Konzentration von 5 bis 10 Gew.-% aufweisen kann, führt bei größerer Fallstrecke, wie sie bei Anwendung der Vibrationsvertropfung vorkommt, nicht zu kugelförmigen Gelteilchen, sondern zu Flocken etc..

Gemäß der Erfindung können diese Tropfen aber dennoch in Gelkügelchen umgewandelt werden, wenn sie vor dem Eintauchen in die wässrige Lösung mit Ammoniakgas vorverfestigt werden.

Die dabei auftretende elektrische Umladung des Sols an der Tropfenoberfläche reicht aus, um die Kugelform so zu stabilisieren, daß die Teilchen im Fällbad als Gelkügelchen gesammelt werden können. Voraussetzung dafür ist, daß die Tropfen nicht zu groß sind, da sie sonst aufplatzen.

Die Verwendung von Düsenplatten mit 10 und mehr Düsen erschwert den Kontakt der fallenden Tropfen mit Ammoniakgas, insbesondere deshalb, weil von oben viel Luft mit in das Ammoniakgas eingetragen wird, so daß die Tropfen teilweise gar nicht fest werden können. Erfindungsgemäß werden die Tropfen einer jeden Düse der Düsen-

platte nach einem bestimmten Fallweg gezielt seitlich mit Ammoniakgas angeblasen. Dadurch wird eine präzise, gleichbleibende und punktförmige Verfestigung der Tropfen erreicht, und es wird verhindert, daß im Bereich der noch flüssigen Tropfen unkontrollierte Turbulenzen auftreten, die zu einem breiten Kornspektrum aufgrund von Tropfenvereinigung führen.

Durch das seitliche Anblasen der Sol-/Suspensionströpfchen mit Ammoniakgas wird somit eine schnelle Vorverfestigung erzielt, wodurch die Fallstrecken in der Gasphase verringert werden können. Überraschenderweise ist hierdurch auch die Herstellung von Kügelchen mit Durchmessern von mehr als einem Millimeter Endgröße möglich.

Eine weitere Verbesserung der Kugelform der Gelteilchen kann durch Erzeugung einer bis wenige Zentimeter (vorzugsweise 0,5 - 5 cm) hohen Schaumschicht auf der Ammoniaklösung durch Zusatz eines Tensids und leichtes Einblasen von Luft oder ammoniakhaltiger Luft erreicht werden. Auch kann eine separate Tensidlösung zur Schaumbildung herangezogen werden.

Bei Verwendung einer Glasfritte zur Erzeugung sehr feiner Gasblasen kann eine sich dauernd erneuernde Schaumschicht von 5 bis 50 mm Höhe, die überraschenderweise zu einer weiteren Formverbesserung der Gelkugeln insbesondere aus großen Soltropfen führte, aufgebaut werden. Damit konnten kugelförmige Gelteilchen von 3,5 mm Durchmesser und mehr erzeugt werden. Diese erfindungsgemäße Erzeugung einer Schaumschicht durch Zusatz eines Tensids zur Ammoniaklösung und Einblasen von Luft unter Verwendung einer feinporigen Fritte ermöglicht die Erweiterung des Korngrößenbereichs der herstellbaren Al_2O_3 -Kügelchen bis auf 5 mm Durchmesser. Als besonders wirksam hat sich das Tensid Dodecylsulfat in Form seines Natriumsalzes gezeigt, das z. B. zu 0,2 Vol. % in Ammoniak gelöst wird.

Die erzeugten Gelkügelchen können z. B. in Ammoniaklösung gealtert werden. Anschließend werden die Teilchen ausgetragen und gegebenenfalls z. B. mit Wasser oder verdünnter Ammoniaklösung gewaschen.

Die Trocknung der Partikel erfolgt bei Temperaturen zwischen 20 °C und 300 °C in Zeiten von ca. 1 bis 24 h gegebenenfalls in mehreren Stufen und bei vorgegebenen Wasserdampfdrücken. Dabei tritt in der Regel eine Schrumpfung ein, bei der die Kugeln bis zu 70 % ihres Volumens verlieren können.

Anschließendes Kalzinieren bzw. Aktivieren wird durch eine Temperung bei 500 °C bis 800 °C über vorzugsweise einen Zeitraum von 2 h - 12 h durchgeführt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Aluminiumoxidkugeln mit Durchmessern von 50 µm bis 5 mm herstellen. Durch eine mögliche Vorherberechnung der Kugelgröße lassen sich langwierige Optimierungsversuche umgehen und bei der Herstellung wird nur ein sehr geringer Anteil an Über- und Unterkorn erzeugt.

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Aluminiumoxidteilchen ist ihre sehr gute Kugelform. Diese wirkt sich vorteilhaft auf das Fließverhalten und ebenfalls auf die Packungseigenschaften aus. Die optimale Sphärizität der Kugeln, gekennzeichnet durch das Fehlen von Deformationen, Aus- und Einbuchtungen sowie von Anwachsungen, gewährleistet eine verbesserte Bruchfestigkeit und ein günstigeres Abriebverhalten, z. B. beim Einsatz in einem Bewegtbett.

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich nicht nur aus den Ansprüchen, den diesen zu entnehmenden Merkmalen - für sich und/oder in Kombination -, sondern auch aus den nachfolgend beschriebenen Beispielen.

Beispiel 1

5,0 kg Aluminiumoxidhydrosol werden hergestellt, indem 1250 g Aluminiumoxidhydrat (Pseudoböhmit, 75 % Al_2O_3 , spezifische Oberfläche nach BET $258 \text{ m}^2/\text{g}$) bei Raumtemperatur unter intensivem Rühren in eine Lösung aus 69,0 g Salpetersäure (65 %) und 3681 g Wasser eingebracht und anschließend noch ca. 15 Minuten weitergerührt werden.

Das Sol, daß eine Al_2O_3 -Konzentration von 221 g/l, eine Dichte von 1,18 kg/l und Viskosität von 90 mPa s bei Raumtemperatur aufweist, wird danach in ein geschlossenes Vorratsgefäß überführt, wo es durch schwaches Rühren in Bewegung gehalten wird. Mit Hilfe von Druckluft von 0,3 bar wird das Sol aus dem Vorratsgefäß durch einen Schlauch und einen Strömungsmesser zu einer vibrierenden Düsenplatte mit 10 ringförmig angeordneten Düsen vom Durchmesser 350 μm gefördert, aus denen dünne Solstrahlen mit konstanter Geschwindigkeit ausfließen und infolge der angelegten periodischen Schwingung uniforme Tropfen bilden. Die Form der 10 Düsen war gleich und entspricht den bekannten Einstoffdüsen. Die Abweichung im Durchmesser ist bei allen 10 Düsen kleiner als $\pm 10 \mu\text{m}$.

Nach einer Fallstrecke von 5 cm Länge in Luft werden die Tropfen in einem Fällgefäß mit Ammoniakgas seitlich angeblasen und dann in Ammoniaklösung aufgefangen. Dabei wandelten sich die flüssigen Tropfen in Al_2O_3 -Gelkügelchen um.

Das Anblasen der Tropfen erfolgt an jeder Düse separat aus je einem engen Röhrchen vom Durchmesser 10 mm im Abstand von etwa 1 cm.

Die Fallstrecke in Ammoniakgas ist 5 cm lang. Der Durchfluß des Sols beträgt 140 ml/min und die periodische Schwingung 1200 Hz. Dabei werden an jeder Düse 1200 Tröpfchen pro Sekunde vom Durchmesser 0,7 mm erzeugt. Das entspricht einem Durch-

satz von 1,8 kg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h}$.

Die Gelkugeln werden ca. 1 h in wässriger Ammoniak-Lösung (10%ig) gealtert und anschließend 2 h bei 150 °C getrocknet. Zur Aktivierung werden die getrockneten Teilchen 4 Stunden lang bei 650 °C getempert.

Zum Vergleich wird anstelle der 10-fach-Düsenplatte eine gewöhnliche Einstoffdüse von gleicher Form und gleichem Durchmesser wie die Düsen der Düsenplatte verwendet. Unter sonst gleichen Prozeßparametern werden bei einem Zehntel des Durchflusses, nämlich bei 14 ml/min ebenso große Tropfen bzw. Gelkugeln erzeugt wie bei Verwendung der 10-Düsenplatte hergestellt wurden.

Nach der Weiterverarbeitung durch Trocknen und Aktivieren sind die Enddurchmesser der Aluminiumoxidkugeln von derselben Größe, wie die der Kugeln, die mittels der 10 Düsenplatten hergestellt worden sind.

Die physikalischen Eigenschaften der fertigen Aluminiumoxidkugeln sind, wie auch für die nachfolgenden Beispiele, in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 2

Das Aluminiumoxidhydrosol wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt und in das Vorratsgefäß gefüllt. Bei einem Druck von 0,34 bar wird das Sol wie in Beispiel 1 mit Hilfe einer vibrierenden Düsenplatte mit 10 Düsen vom Durchmesser 760 μm in Tropfen umgewandelt.

Die angelegte Schwingungsfrequenz beträgt 500 Hz und der Durchfluß wird auf 450 ml/min eingestellt, dabei bilden sich an jeder Düse pro Minute 30 000 Tropfen vom

Durchmesser 1,4 mm. Der Durchsatz beträgt somit 6,0 kg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h}$. Nach Umwandlung der Tropfen in Gelkügelchen mit Hilfe von Ammoniak erfolgt die Weiterverarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben.

Beispiel 3

Das Aluminiumoxidhydrosol wird, wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt und in das Vorratsgefäß gefüllt. Unter Verwendung einer 10-fach-Düsenplatte mit Düsen vom Durchmesser 1,72 mm wird das Hydrosol bei 50 Hz Frequenz und einem Durchfluß von 460 ml/min wie in Beispiel 1 in Tropfen umgewandelt und durch Reaktion mit Ammoniak zu Gelkugeln verarbeitet. Der Durchsatz liegt somit bei 6,1 kg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h}$. Zwecks Verbesserung der Kugelform der Gelteilchen, die unmittelbar nach dem Erhärten einen Durchmesser von 3,0 mm haben, wird die Oberflächenspannung der wässrigen Ammoniaklösung durch Zugabe des Tensids Natriumdodecylsulfat in 0,2%iger Konzentration herabgesetzt. Durch leichtes Einblasen von Luft durch eine Glasfritte in die entspannte Ammoniaklösung wird eine Schaumschicht von etwa 10 mm Höhe erzeugt, die sich ständig erneuert und formverbessernd auf die durch Reaktion mit NH_3 -Gas vorgehärteten Tropfen wirkt.

Die Gelkügelchen werden in der Ammoniaklösung gesammelt und dann wie in Beispiel 1 beschrieben weiterverarbeitet.

Beispiel 4

Ein Aluminiumoxidhydrosol, hergestellt wie in Beispiel 1, wird in Tropfen umgewandelt und nach Reaktion mit Ammoniak zu Gelkugeln verarbeitet. Die Düsen der 10-fach-Düsenplatte haben einen Durchmesser von 2,40 mm. Bei einer Frequenz von 50 Hz wird ein Durchfluß von 860 ml/min eingestellt, was einem Durchsatz von 11,4 kg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{h}$

entspricht. Die Ammoniaklösung wird mit 0,2 Vol. % Natriumdodecylsulfat entspannt. Durch leichtes Einblasen von Luft durch eine Glasfritte wird eine Schaumschicht von 10 bis 20 mm Höhe erzeugt. Dadurch wird auch bei diesen großen Gelteilchen von 3,8 mm Durchmesser eine gute Kugelform erzielt. Nach dem Sammeln in der Ammoniaklösung werden die Gelkügelchen wie in Beispiel 1 weiterverarbeitet.

Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln

1. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln, wobei man ein saures Aluminiumoxidsol oder eine saure Aluminiumoxidsuspension herstellt und in Tröpfchen umwandelt, diese in einer wässrigen Ammoniaklösung koaguliert, und anschließend die gebildeten Gelkügelchen altert, wäscht, trocknet und kalzinert, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, daß man die Aluminiumoxidhydrosol-Tröpfchen durch eine in Vibration versetzte Düsenplatte erzeugt und nach Ausbildung der Kugelform durch seitliches Anblasen mit Ammoniakgas vorverfestigt und anschließend in einer Ammoniak-Lösung auffängt.
2. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln nach Anspruch 1, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, daß das Aluminiumoxidsol bzw. die Aluminiumoxidsuspension während der Tropfenerzeugung eine Viskosität im Bereich von 10 bis 500 mPa s bei Raumtemperatur aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, daß die Düsenplatte in eine Schwingungsfrequenz von 10 Hz bis 20000 Hz, vorzugsweise 50 Hz bis 12000 Hz versetzt wird.
4. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß der Ammoniak-Lösung zur Ausbildung einer Schaumschicht ein Tensid zugesetzt und in die Ammoniak-Lösung ein Gas wie ammoniakhaltige Luft, Stickstoff oder Argon eingeblasen wird und/oder eine separate Tensidlösung zur Schaumerzeugung benutzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß die Schaumschicht eine Höhe im Bereich von 5 bis 50 mm aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß die Gelkugeln bei Temperaturen zwischen 20 °C und 300 °C über einen Zeitraum von 1 bis 24 h getrocknet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß bei Verwendung einer mehrere Düsen aufweisenden Düsenplatte die Tröpfchen einer jeden Düse separat seitlich angeblasen werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß bei auf einem Ring angeordneten Düsen (Düsenring) die Tröpfchen vom Ringinneren und -äußeren angeblasen werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß das Anblasen der Tröpfchen vom Ringinneren mit NH_3 erfolgt.

10. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

daß die getrockneten Kugeln 2 h bis 12 h bei Temperaturen von 500 °C bis 700 °C kalziniert bzw. aktiviert werden.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 3. April 1992 (03.04.92) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1, 7 und 8 durch geänderten Anspruch 1 ersetzt;
Ansprüche 7 und 10 durch neue Ansprüche 7 und 8 ersetzt; alle weiteren
Ansprüche unverändert (2 Seiten)]

1. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln, wobei man ein saures Aluminiumoxidsol oder eine saure Aluminiumoxidsuspension herstellt und in Tröpfchen umwandelt, diese in einer wässrigen Ammoniaklösung koaguliert und anschließend die gebildeten Gelkügelchen altert, wäscht, trocknet und kalzinert, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**,
daß man die Aluminiumoxidhydrosol-Tröpfchen durch eine in Vibration versetzte, mehrere Düsen aufweisende Düsenplatte erzeugt, daß die Tröpfchen zu deren Vorverfestigung durch separates seitliches Anblasen mit Ammoniakgas oder bei von einem Düsenring vertropfenden Tröpfchen vom Ringinneren und -äußeren durch Anblasen mit Ammoniakgas vorverfestigt werden und daß die vorverfestigten Tröpfchen anschließend in einer Ammoniak-Lösung aufgefangen werden.
2. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidkugeln nach Anspruch 1, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**,
daß das Aluminiumoxidsol bzw. die Aluminiumoxidsuspension während der Tropfenerzeugung eine Viskosität im Bereich von 10 bis 500 mPa s bei Raumtemperatur aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**,
daß die Düsenplatte in eine Schwingungsfrequenz von 10 Hz bis 20000 Hz, vorzugsweise 50 Hz bis 12000 Hz versetzt wird.

4. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Ammoniak-Lösung zur Ausbildung einer Schaumschicht ein Tensid zugesetzt und in die Ammoniak-Lösung ein Gas wie ammoniakhaltige Luft, Stickstoff oder Argon eingeblasen wird und/oder eine separate Tensidlösung zur Schaumerzeugung benutzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Schaumschicht eine Höhe im Bereich von 5 bis 50 mm aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Gelkügelchen bei Temperaturen zwischen 20 °C und 300 °C über einen Zeitraum von 1 bis 24 h getrocknet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Anblasen der Tröpfchen vom Ringinneren mit NH_3 erfolgt.
8. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die getrockneten Kügelchen 2 h bis 12 h bei Temperaturen von 500 °C bis 700 °C kalziniert bzw. aktiviert werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/02057

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. ⁵ B 01 J 2/08; C 01 B 13/34						
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;">Classification System :</td> <td style="width: 50%; border: none;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="border: none; padding-top: 10px;">Int.Cl.⁵ B 01 J; C 01 B; C01 F</td> <td style="border: none;"></td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *</div>			Classification System :	Classification Symbols	Int.Cl. ⁵ B 01 J; C 01 B; C01 F	
Classification System :	Classification Symbols					
Int.Cl. ⁵ B 01 J; C 01 B; C01 F						
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *						
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³				
Y	US, A, 4 198 318 (CONOCO, INC.) 15 April 1980 cited in the application see column 1, line 55 - column 2, line 3 see column 2, line 23 - line 41 see column 3, line 18 - column 4, line 25 see claims <div style="text-align: center;">--</div>	1-4,6,10				
Y	FR, A, 2 387 076 (AGIP NUCLEARE S.P.A.) 10 November 1978 see the whole document <div style="text-align: center;">--</div>	1-4,6,10				
A		5,7				
A	DE, A, 2 942 768 (NIKKI-UNIVERSAL CO., LTD) Mai 1980 cited in the application see page 3, paragraph 1 see page 4, paragraph 3 - page 5, paragraph 2 see page 8, paragraph 2 - page 10, paragraph 1 <div style="text-align: center;">--</div>	1,6,10				
./..						
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family					
IV. CERTIFICATION						
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report				
24 January 1992 (24.01.92)		10 February 1992 (10.02.92)				
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer				
European Patent Office						

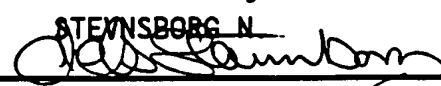
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	FR, A, 2 135 598 (UNITED ATOMIC ENERGY AUTHORITY) 22 December 1972 see page 1, line 1 - line 2 see page 1, line 18 - page 2, line 2 see page 2, line 11 - page 3, line 25 see page 4, line 4 - line 15 see claims 1-3,6-8	1,3
A	DE, A, 1 803 724 (R. KALTENBACH) 11 September 1969 see claims 1,3,6,8,9	3
A	US, A, 4 190 622 (STANDARD OIL COMPANY) 26 February 1980 see abstract see column 2, line 29 - line 63 see figure	8

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9102057
SA 52462**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 24/01/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4198318	15-04-80	None	
FR-A-2387076	10-11-78	BE-A- 866008	16-10-78
		CA-A- 1105215	21-07-81
		DE-A, B, C 2816059	19-10-78
		GB-A- 1596893	03-09-81
		LU-A- 79437	12-07-78
		NL-A- 7804025	17-10-78
		US-A- 4347200	31-08-82
		US-A- 4285645	25-08-81
DE-A-2942768	08-05-80	JP-C- 1405897	27-10-87
		JP-A- 55060022	06-05-80
		JP-B- 62007125	16-02-87
		FR-A, B 2439747	23-05-80
		GB-A, B 2035280	18-06-80
		US-A- 4309312	05-01-82
FR-A-2135598	22-12-72	GB-A- 1395486	29-05-75
		BE-A- 783038	01-09-72
		CA-A- 995424	24-08-76
		DE-A, C 2221644	09-11-72
		US-A- 4043507	23-08-77
DE-A-1803724	11-09-69	BE-A- 722581	01-04-69
		CH-A- 486273	28-02-70
		FR-A- 1587001	06-03-70
		GB-A- 1202117	12-08-70
		NL-A- 6814814	22-04-69
		US-A- 3579721	25-05-71
US-A-4190622	26-02-80	None	

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 B01J2/08; C01B13/34		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	B01J ; C01B ; C01F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	US,A,4 198 318 (CONOCO, INC.) 15. April 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 3 siehe Spalte 2, Zeile 23 - Zeile 41 siehe Spalte 3, Zeile 18 - Spalte 4, Zeile 25 siehe Ansprüche	1-4,6,10
Y	FR,A,2 387 076 (AGIP NUCLEARE S.P.A.) 10. November 1978 siehe das ganze Dokument	1-4,6,10
A		5,7
A	DE,A,2 942 768 (NIKKI-UNIVERSAL CO., LTD.) 8. Mai 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Absatz 1 siehe Seite 4, Absatz 3 - Seite 5, Absatz 2 siehe Seite 8, Absatz 2 - Seite 10, Absatz 1	1,6,10
<p>^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>-/--</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
24. JANUAR 1992	10.02.92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	STEVENSBORG N 	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 135 598 (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) 22. Dezember 1972 siehe Seite 1, Zeile 1 - Zeile 2 siehe Seite 1, Zeile 18 - Seite 2, Zeile 2 siehe Seite 2, Zeile 11 - Seite 3, Zeile 25 siehe Seite 4, Zeile 4 - Zeile 15 siehe Ansprüche 1-3,6-8 ---	1,3
A	DE,A,1 803 724 (R.KALTENBACH) 11. September 1969 siehe Ansprüche 1,3,6,8,9 ---	3
A	US,A,4 190 622 (STANDARD OIL COMPANY) 26. Februar 1980 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 2, Zeile 29 - Zeile 63 siehe Abbildung ---	8

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9102057
SA 52462

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24/01/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4198318	15-04-80	Keine	
FR-A-2387076	10-11-78	BE-A- 866008	16-10-78
		CA-A- 1105215	21-07-81
		DE-A, B, C 2816059	19-10-78
		GB-A- 1596893	03-09-81
		LU-A- 79437	12-07-78
		NL-A- 7804025	17-10-78
		US-A- 4347200	31-08-82
		US-A- 4285645	25-08-81
DE-A-2942768	08-05-80	JP-C- 1405897	27-10-87
		JP-A- 55060022	06-05-80
		JP-B- 62007125	16-02-87
		FR-A, B 2439747	23-05-80
		GB-A, B 2035280	18-06-80
		US-A- 4309312	05-01-82
FR-A-2135598	22-12-72	GB-A- 1395486	29-05-75
		BE-A- 783038	01-09-72
		CA-A- 995424	24-08-76
		DE-A, C 2221644	09-11-72
		US-A- 4043507	23-08-77
DE-A-1803724	11-09-69	BE-A- 722581	01-04-69
		CH-A- 486273	28-02-70
		FR-A- 1587001	06-03-70
		GB-A- 1202117	12-08-70
		NL-A- 6814814	22-04-69
		US-A- 3579721	25-05-71
US-A-4190622	26-02-80	Keine	

EPO FORM P0073

13 Rec'd PCT/PTC 28 APR 1993

Description

Process for Producing Aluminium Oxide Beads

The invention relates to a process for producing aluminium oxide beads, in which an acid aluminium oxide sol or an acid aluminium oxide suspension is produced and converted into droplets, the droplets are coagulated in an aqueous ammonia solution, and the gel beads thereby formed are aged, washed, dried and calcined. Aluminium oxide beads can be used as, for example, adsorbents in chromatography or as catalysts or catalyst carriers.

When used in a fixed bed, the bead shape of the catalyst permits a very even packing of the catalyst inside the reactor. In addition, bead-shaped carriers have a low tendency to formation of unwelcome channels. In a moving catalyst bed (moving bed), the good flow properties of round particles also have an advantageous effect.

A known process for producing aluminium oxide beads is described in US-A 2,620,314, whereby a hydrosol is made from aluminium chips, aluminium trichloride and water that is then mixed with an aqueous hexamethylene tetramine solution and dripped into a hot oil bath. The gel beads are aged for at least 10 hours in hot oil, then washed, dried and calcined.

Further known processes based on this principle of solidification of aluminium oxide hydrosols in forming columns filled with hot oil are described in US-A 2 774

Replaced by Article 34

concentration, the temperature or the aging conditions.

A mass-produced item such as aluminium oxide beads can only be produced economically with a high throughput. For this reason the method of vibration droplet formation known from DE-C 24 59 445 is applied. To further increase throughput, a vibrating nozzle plate with several identical nozzles was used instead of the known unicomponent nozzle. This nozzle plate is, like the known unicomponent nozzle, connected to the supply vessel for the sol/suspension via a hose or pipe with flow meter. When identical flow conditions as ascertained previously for the unicomponent nozzle are set at each nozzle of this nozzle plate, it was surprisingly found that the same uniform disintegration of the liquid jets into uniform droplets was obtained at each nozzle, always providing however that the viscosity of the sol/suspension was within the stated limits.

A further condition to be met was that the flow resistance of each nozzle in the nozzle plate was of the same magnitude. This entails identical nozzle shape, hole length and nozzle diameter.

It was found that by precise manufacture, nozzle plates with 10 or more nozzles can be used provided the mechanical coupling of the electromagnetic vibration system has been tuned to the greater mass. With low-viscosity liquids, it was even possible to use a 101-nozzle plate with success. The vibration frequency of the nozzle plate can be 10 to 20000 Hz, preferably 50 to 12000 Hz.

It is furthermore possible to use an annular nozzle array, with the droplets then being blown from the ring interior and the ring exterior. Blowing can be with NH_3 at least from the ring interior.

Replaced by Article 34

The problem underlying the invention is to produce aluminium oxide elements with optimum bead shape and narrow grain spectrum, in conjunction with suitable porosity and high breaking strength plus low abrasion loss.

The problem is solved in accordance with the invention in that the aluminium oxide hydrosol droplets are generated by a vibrated nozzle plate, pre-solidified after formation of the bead shape by lateral blowing with ammonia gas, and then collected in an ammonia solution.

Aluminium oxide sols or aluminium oxide suspensions suitable for the process in accordance with the invention can be produced according to the prior art from, for example, alumina dehydrates such as boehmite, ultra-fine pseudo-boehmite, hydrargillite or bayerite, etc., by dispersal in aqueous acid, e.g. nitric acid. It is further possible to obtain in the known manner, from metallic aluminium by the action of diluted acid such as HCl, aluminium sols or suspensions that can then be treated using the process in accordance with the invention.

Maintaining a narrow viscosity range is advantageous for the process in accordance with the invention. If the sol or suspension has too high a viscosity, the disintegration of the liquid jet into droplets is hindered, leading to a wide grain spectrum.

By contrast, sols or suspensions with too low a viscosity cannot be processed into several millimeter-sized aluminium oxide beads, as lentil-shaped or kidney-shaped forms are then obtained. In a preferred embodiment of the invention, the aluminium oxide sol or suspension can have at room temperature a viscosity in the range from 10 to 500 mPa.s, preferably 50 to 200 mPa.s, during droplet formation. The setting of the necessary viscosity range is achieved for example via the aluminium oxide content, the acid

Replaced by Article 34

1. A process for producing aluminium oxide beads, in which an acid aluminium oxide sol or an acid aluminium oxide suspension having a viscosity of 10 to 500 mPa.s is produced and converted into droplets, said droplets are coagulated in an aqueous ammonia solution, and the gel beads thereby formed are aged, washed, dried and calcined,

wherein

said aluminium oxide hydrosol droplets are generated by a nozzle plate vibrated with a frequency of 10 Hz to 20000 Hz and having several nozzles, wherein said droplets of each nozzle are pre-solidified by separate lateral blowing with ammonia gas in order to pre-solidify said droplets, and wherein said pre-solidified droplets are then collected in an ammonia solution.

2. A process for producing aluminium oxide beads, in which an acid aluminium oxide sol or an acid aluminium oxide suspension having a viscosity of 10 to 500 mPa.s is produced and converted into droplets, said droplets are coagulated in an aqueous ammonia solution, and the gel beads thereby formed are aged, washed, dried and calcined,

wherein

said aluminium oxide hydrosol droplets are generated by a nozzle plate vibrated with a frequency of 10 Hz to 20000 Hz and having several nozzles disposed on a ring and wherein said droplets coming from the ring interior and from the ring exterior of said nozzle ring are pre-solidified by blowing with ammonia gas, and in that said pre-solidified droplets are then collected in an ammonia solution.

Replaced by Article 19
SUBSTITUTE SHEET

3. A process according to Claim 1 or 2,
w h e r e i n
a tenside is added to said ammonia solution for
formation of a foam layer, and a gas is blown in and/or
a separate tenside solution is used for foam
generation.
4. A process according to Claim 1 or 2,
w h e r e i n
said foam layer has a depth in the range from 5 to 50
mm.
5. A process according to Claim 1 or 2,
w h e r e i n
said gel beads are dried at temperatures between 20°C
and 300°C over a period of 1 to 24 hours.
6. A process according to Claim 2,
w h e r e i n
said droplets are blown from the ring interior with
NH₃.
7. A process according to at least one of the preceding
claims,
w h e r e i n
said dried beads are calcined or activated for 2 h to
12 h at temperatures from 500°C to 700°C.

Replaced by Article 17
SUBSTITUTE SHEET

Claims

Process for Producing Aluminium Oxide Beads

1. A process for producing aluminium oxide beads, in which an acid aluminium oxide sol or an acid aluminium oxide suspension is produced and converted into droplets, said droplets are coagulated in an aqueous ammonia solution, and the gel beads thereby formed are aged, washed, dried and calcined,
w h e r e i n
said aluminium oxide hydrosol droplets are generated by a vibrated nozzle plate, pre-solidified after formation of the bead shape by lateral blowing with ammonia gas, and then collected in an ammonia solution.
2. A process for producing aluminium oxide beads according to Claim 1,
w h e r e i n
said aluminium oxide sol or aluminium oxide suspension can have a viscosity in the range from 10 to 500 mPa.s at room temperature.
3. A process according to Claim 1,
w h e r e i n
said nozzle plate is vibrated at a vibration frequency of 10 Hz to 20000 Hz, preferably 50 Hz to 12000 Hz.
4. A process according to Claim 1 at least,

Replaced by Article 19

w h e r e i n

a tenside is added to said ammonia solution for formation of a foam layer, and a gas such as ammonia-containing air, nitrogen or argon is blown in and/or a separate tenside solution is used for foam generation.

5. A process according to Claim 4,
w h e r e i n
said foam layer has a depth in the range from 5 to 50 mm.
6. A process according to Claim 1,
w h e r e i n
said gel beads are dried at temperatures between 20°C and 300°C over a period of 1 to 24 hours.
7. A process according to Claim 1,
w h e r e i n
the droplets from each nozzle are separately blown from the side when a nozzle plate having several nozzles is used.
8. A process according to Claim 1,
w h e r e i n
the droplets are blown from the ring interior and from the ring exterior in the case of nozzles disposed on a ring (nozzle ring).
9. A process according to Claim 8,
w h e r e i n
said droplets are blown from the ring interior with NH_3 .
10. A process according to at least one of the preceding claims,
w h e r e i n
said dried beads are calcined or activated for 2 h to 12 h at temperatures from 500°C to 700°C.

Replaced by Article 19